

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 730 723

②1 N° d'enregistrement national : 95 01824

⑤1 Int Cl<sup>6</sup> : C 01 B 39/06, B 01 J 29/89, C 07 B 41/02, C 07 C 37/60, 39/08

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17.02.95.

③0 Priorité :

⑦1 Demandeur(s) : RHONE POULENC CHIMIE — FR.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 23.08.96 Bulletin 96/34.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦2 Inventeur(s) : CORMA AVELINO, CAMBLOR MIGUEL ANGEL, PEREZ PARIENTE JOAQUIN, VALENCIA SUSANA, COSTANTINI MICHEL et GILBERT LAURENT.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire :

⑤4 ZEOLITHE TI-BETA, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION COMME CATALYSEUR D'OXYDATION.

⑤7 La présente invention concerne un matériau poreux cristallin de nature zéolithique, son procédé de préparation et son utilisation comme catalyseur d'oxydation des composés organiques.

A l'état calciné et anhydre, le matériau poreux cristallin a une composition chimique correspondant à la formule empirique suivante:

$\text{HXO}_x \cdot \text{bTiO}_2 \cdot \text{aSiO}_2$  dans laquelle:

- a possède une valeur supérieure à 10 et inférieure à 1000,
- b/a possède une valeur supérieure à zéro et inférieure ou égale à 0,05,
- X est un élément ayant un état d'oxydation de +3 ( $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Ga}^{+3}$ ,  $\text{B}^{+3}$ ...),
- et H peut être remplacé au moins partiellement par d'autres cations.

Le procédé de préparation comprend la cristallisation d'un coque  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  imprégné d'une solution contenant un agent structurant et un agent mobilisateur.

Le mélange réactionnel contient également un élément présentant un état d'oxydation égal à +3 mis en oeuvre soit dans le coque, soit dans la solution d'imprégnation.

Ce matériau est un catalyseur d'oxydation sélective de composés organiques mettant en oeuvre un peroxyde d'hydrogène ou des peroxydes ou hydroperoxydes organiques

ques comme agents d'oxydation.

FR 2 730 723 - A1



**ZEOLITHE TI-BETA. SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON  
UTILISATION COMME CATALYSEUR D'OXYDATION.**

5        La présente invention concerne un matériau poreux cristallin de nature zéolithique, son procédé de préparation et son utilisation comme catalyseur d'oxydation des composés organiques.

10       Ledit matériau, ci-après dénommé Ti-bêta, contient du Si, Ti et un élément X présentant un état d'oxydation égal à +3, dans le réseau cristallin.

A l'état calciné et anhydre, ledit matériau poreux cristallin a, plus précisément, une composition chimique correspondant à la formule empirique suivante :



15       dans laquelle :

- a possède une valeur supérieure à 10 et inférieure à 1 000,
- b/a possède une valeur supérieure à zéro et inférieure ou égale à 0,05,
- X est un élément ayant un état d'oxydation de +3 (Al<sup>+3</sup>, Fe<sup>+3</sup>, Ga<sup>+3</sup>, B<sup>+3</sup>...),
- et H peut être remplacé au moins partiellement par d'autres cations.

20       La nature du cation peut être très variée. Il peut s'agir d'un élément ayant un degré d'oxydation variant de 1 à 5. Comme exemples, on peut citer les cations alcalins, de préférence, sodium ou potassium ; les cations alcalino-terreux tels que par exemple, calcium ; les cations de terres rares, notamment lanthane ou cérium.

25       Structurellement, ledit matériau est apparenté à la zéolithe bêta décrite dans le brevet US 3 308 039 (reissue US 28 341) dont la formule à l'état calciné et anhydre peut être représentée par  $\text{M}_{2/n}\text{AlO}_2, \text{aSiO}_2$  dans laquelle M est un cation de valence n et a est supérieur à 5, mais inférieur à 100.

30       Le matériau obtenu selon le procédé de la présente invention est donc, de par sa structure et sa composition, apparenté à la zéolithe bêta-Ti, décrite dans le brevet ES 2 037 596 dont la formule empirique, à l'état calciné et anhydre, peut être représentée par la formule  $\text{M}_{1/n}\text{XO}_2, \text{bTiO}_2, \text{aYO}_2$  dans laquelle M est un cation de valence n, Y représente un ou plusieurs éléments présentant un état d'oxydation de +4 (Si, Ge,...), X est un ou plusieurs cations présentant un état d'oxydation de +3, a est supérieur ou égal à 10 et inférieur ou égal à 100 et b/a est compris entr 0 et 0,1.

35

Ledit matériau peut être utilisé comme catalyseur d'oxydation sélective de composés organiques mettant en oeuvre des peroxydes ou hydroperoxydes organiques ou inorganiques.

Le procédé de préparation de la bêta-Ti décrite dans le brevet ES 2 037 596 comprend la cristallisation d'un mélange réactionnel obtenu par hydrolyse consécutive d'une source de titane et d'une source de silicium dans une solution basique, suivie de l'addition d'une solution basique contenant d l'aluminium ou un autre élément trivalent. Le rapport  $H_2O/SiO_2$  dans ce mélange est de 10/200, de préférence 10/30, ce qui détermine un rendement relativement faible du produit cristallin. De plus, le rapport Si/Al (ou Si/X) dans ce matériau, qui influe grandement à la fois sur l'activité et la sélectivité dans les réactions d'oxydation, que l'on obtient avec ce procédé, a des valeurs qui ne dépassent pas 100.

D'autres titanoaluminosilicates isomorphes de la zéolithe bêta, revendiqués dans la littérature, ne se différencient pas du matériau et du procédé décrits dans le brevet ES 2 037 596 ou sont obtenus par des traitements de post-synthèse.

A titre d'exemple, une zéolithe Ti-bêta ayant une teneur élevée en aluminium est revendiquée dans PCT/EP/93/01972 où le procédé de synthèse, la composition chimique finale et les propriétés physico-chimiques se situent dans le domaine revendiqué dans ES 2 037 596. Comme exemples de zéolithes Ti-bêta obtenues par des traitements de post-synthèse d'aluminosilicate-zéolithes bêta, on citera celles revendiquées dans FR 2 694 549 (où le traitement comporte la désaluminisation et le traitement par  $TiCl_3$  dans HCl), US 5 374 747 (désaluminisation suivie d'un traitement par  $TiCl_4$ ) et US 5 233 097 (dans lequ l on décrit un procédé général de préparation de titanoaluminosilicates d structure zéolithique quelconque, obtenus par traitement de la zéolithe-mère au moyen de  $(NH_4)_2TiF_6$ ).

Cependant, un procédé direct de préparation des zéolithes Ti-bêta mettant en oeuvre des réactifs non corrosifs et non volatils présenterait de nets avantages par rapport à ces procédés de post-synthèse, du moins en ce qui concerne la simplicité des opérations et des manipulations des réactifs. Il en résulterait une plus grande facilité à transposer le procédé à l'échelle industrielle.

De plus, lorsque l'on met en oeuvre des procédés de post-synthèse pour modifier la composition chimique des zéolithes, on est souvent confronté à des problèmes relatifs au dépôt d'espèces extra-réseau, notamment à la surface extérieure. Lesdites espèces peuvent bloquer les pores ou créer des sites catalytiques non sélectifs, modifiant ainsi les performances du catalyseur.

La demanderesse a trouvé un procédé, nouveau et très efficace, de synthèse de la zéolithe Ti-bêta.

Ce nouveau procédé permet la synthèse de zéolithes Ti-bêta qui présentent un domaine plus étendu de compositions chimiques, par exemple, avec des rapports Si/Al de 10 à 100. Il permet d'obtenir en particulier des rapports Si/Al de 200 à 600 qui conduisent à des matériaux à propriétés catalytiques améliorées.

Conformément au procédé de l'invention, on effectue la préparation de la zéolithe Ti-bêta selon un procédé qui consiste :

- à imprégner un cogel comprenant au moins un titanosilicate amorphe ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ) avec une solution comprenant au moins un agent structurant et un agent mobilisateur : une source d'élément trivalent étant apportée soit dans le cogel, soit dans la solution d'imprégnation,
- à soumettre le mélange réactionnel à un chauffage jusqu'à la température de cristallisation de la zéolithe,
- puis à récupérer et à calciner la zéolithe obtenue.

Selon l'invention, on introduit, un élément X présentant un état d'oxydation de +3 (Al, Fe, B, Ga, ...) dans le mélange réactionnel, soit dans le cogel  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , soit dans la solution d'imprégnation.

Dans un premier temps, on effectue la préparation du cogel par hydrolyse d'une source de silicium et d'une source de titane, éventuellement une source d'un élément trivalent, en milieu acide, puis l'on précipite le cogel par ajout d'une base, on sépare le précipité obtenu et on le sèche à une température appropriée.

La source de titane est choisie parmi les sels de titane, tels que, par exemple, les halogénures de titane, et les dérivés organiques du titane, tels que, par exemple, les alkyltitanates, de préférence le tétraéthyltitanate ou le tétrabutyltitanate.

La source de silicium est choisie de préférence parmi les alkylsilicates, le tétraéthylsilicate étant celui que l'on préfère le plus.

Le rapport molaire  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  dans ce cogel est supérieur à zéro et, de préférence, compris entre 0,2 et 0,001, plus préférentiellement entre 0,1 et 0,025.

Pour introduire l'élément X dans le cogel  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ , on peut hydrolyser une source de cet élément [par exemple, un sel d'aluminium, tel que  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  ou  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ] dans la solution.

La quantité d'élément X trivalent est telle que le rapport molaire  $\text{X}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  est supérieur à zéro et, de préférence, compris entre 0,04 et 0,0001, plus préférentiellement, entre 0,02 et 0,001.

Dans les conditions préférentielles, on hydrolyse une source de silicium dans une solution acide (par exemple, HCl dilué), puis une source de titane dans la même solution, afin d'obtenir une solution limpide.

On peut également introduire la source d'élément X.

5 A titre facultatif, on peut aussi ajouter du peroxyde d'hydrogène à cette solution.

Le pH de ladite solution est alors porté à une valeur qui permet la coprécipitation du cogel  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  (y compris, éventuellement,  $\text{X}_2\text{O}_3$ ).

On met donc en oeuvre une base qui peut être d'origine minérale, par  
10 exemple  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou d'origine organique. On préfère faire appel à un composé organique qui a aussi le rôle d'agent structurant et des exemples sont donnés ci-après. On choisit préférentiellement un hydroxyde d'ammonium quaternaire.

On récupère le cogel que l'on sépare selon les techniques classiques de séparation solide/liquide, de préférence, par filtration.

15 On soumet le solide obtenu, à un séchage à une température choisie avantageusement entre 50 et 120°C, sous pression atmosphérique ou sous pression réduite choisie entre 1 mm de mercure (133 Pa) et la pression atmosphérique.

Dans l'étape suivante, on réalise l'imprégnation du cogel obtenu à l'aide  
20 d'une solution comprenant un composé organique utilisé comme agent structurant et un agent mobilisateur, tel que par exemple  $\text{OH}^-$  ou  $\text{F}^-$ , éventuellement la source d'élément X.

Comme exemples d'agents structurants convenant à l'invention, on peut citer les hydroxydes d'ammonium quaternaire, préférentiellement, les hydroxydes  
25 de tétraalkylammonium, de trialkylbenzylammonium ou de dialkyldibenzylammonium et plus particulièrement le tétraéthylammonium, le dibenzyl diméthylammonium, ou bien les amines telles que notamment le diaza-1,4-bicyclo[2.2.2.]octane, le dibenzyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2.]octane.

L'agent mobilisateur est, pour un pH supérieur à 11, les ions  $\text{OH}^-$ . On  
30 préfère alors utiliser les composés organiques qui sont à la fois, des agents structurant et mobilisateur et les hydroxydes d'ammonium quaternaire, notamment le tétraéthylammonium, sont choisis préférentiellement.

Les amines telles que précitées peuvent être utilisées comme agent structurant et peuvent également jouer le rôle d'agent mobilisateur.

35 Après l'imprégnation du solide séché à l'aide d'une solution comprenant l'agent structurant et l'agent mobilisateur (et, éventuellement, la source d'élément X trivalent et/ou le peroxyde d'hydrogène), on fait cristalliser le mélange

réactionnel à une température appropriée soit dans des conditions statiques, soit sous agitation.

La composition du mélange réactionnel est caractérisée par une faible teneur en eau avec des rapports  $H_2O/SiO_2$  de préférence inférieurs à 10 et, plus  
5 préférentiellement, compris entre 4 et 6.

Le rapport molaire  $Q/SiO_2$  (dans lequel Q représente l'agent structurant organique) est compris entre 0,15 et 0,8, de préférence, entre 0,2 et 0,5 et, plus  
préférentiellement, entre 0,3 et 0,45.

Les températures appropriées sont comprises entre 100 et 180°C, de  
10 préférence, entre 120 et 170°C et, plus préférentiellement, entre 125 et 150°C.

En fin de traitement hydrothermal, on sépare le matériau obtenu selon les techniques classiques de séparation solide/liquide, de préférence, par filtration.

Il peut être avantageux d'effectuer une opération de lavage, de préférence, à l'eau desionisée.

15 On soumet le matériau obtenu, à un séchage à une température choisie préférentiellement entre 50 et 120°C, sous pression atmosphérique ou sous pression réduite choisie entre 1 mm de mercure (133 Pa) et la pression atmosphérique.

Enfin, on le calcine à l'air, à une température comprise entre 300 et 500°C,  
20 de préférence, entre 400 et 500°C.

Ce procédé de synthèse donne une zéolithe bêta-Ti hautement cristalline, mise en évidence par des analyses de diffraction des rayons X (Fig. 1).

25 Le spectre infrarouge (IR) du matériau obtenu selon le procédé de la présente invention à l'état calciné et anhydre est caractérisé par des bandes dont les valeurs les plus représentatives des nombres d'ondes et des intensités relatives (Fig. 2) sont les suivantes :

| Nombre d'ondes (cm <sup>-1</sup> ) | Intensité relative |
|------------------------------------|--------------------|
| 1 200-1 230                        | m                  |
| 1 050-1 110                        | F                  |
| 950-970                            | m                  |
| 775-810                            | m                  |
| 625-640                            | f                  |
| 600-620                            | f                  |
| 560-580                            | m                  |
| 525-560                            | f                  |
| 500-530                            | m                  |
| 455-470                            | m                  |
| 425-440                            | m                  |
| 560-580                            | m                  |

(F = fort, m = moyen, f = faible)

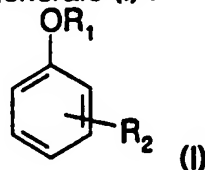
Dans ce spectre IR, la présence d'une bande à 950-970 cm<sup>-1</sup> indique qu'il y a présence de titane dans le réseau.

Le procédé selon la présente invention permet d'obtenir une zéolithe Ti-bêta dont les rapports Si/Al varient dans une large gamme de 10 à 1000, d  
 5 préférence, entre 200 et 600, avec un rendement en solides dépassant 25-30 % (exprimé en grammes de zéolithe obtenus à partir de 100 g de mélange réactionnel). L'effet combiné d'une faible teneur en eau, d'une faible teneur en hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH) et d'un rendement élevé en zéolith  
 10 aboutit à une grande efficacité de l'agent structurant.

Un autre objet de l'invention réside dans l'utilisation des zéolithes Ti-bêta comme catalyseur d'oxydation sélective de composés organiques mettant en  
 15 oeuvre un peroxyde d'hydrogène ou des peroxydes ou hydroperoxydes organiques comme agents d'oxydation.

La présente invention vise donc également un procédé d'hydroxylation des phénols et des éthers de phénols par le peroxyde d'hydrogène utilisant lesdits catalyseurs.

L'invention concerne plus particulièrement les phénols et les éthers de  
 20 phénols répondant à la formule générale (I) :



dans ladite formule (I) :

- R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, un groupement méthyle, un groupement éthyle ou un groupement phényle,
- R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes, un radical alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical phényle ou cyclohexyle.

5

Conformément au procédé de l'invention, on fait réagir le phénol ou l'éther de phénol de formule (I), en présence d'une zéolithe Ti-bêta.

Le peroxyde d'hydrogène peut être utilisé sous la forme d'une solution aqueuse ayant généralement une concentration en peroxyde d'hydrogène supérieure à 20 % en poids.

10

Le peroxyde d'hydrogène peut également être utilisé sous la forme d'une solution dans un solvant organique. Comme solvants organiques utilisables pour la mise en oeuvre du peroxyde d'hydrogène, on peut utiliser des esters tels que notamment les esters d'alkyle ou de cycloalkyle d'acides carboxyliques aliphatiques saturés ; de préférence on emploiera les acétates et les propionates d'alkyle ayant au total de 4 à 8 atomes de carbone ou des mélanges de tels esters. On peut également utiliser des solutions de peroxyde d'hydrogène dans un éther tel que par exemple le dioxanne, le diisopropyléther ou le méthyl-tertiobutyléther.

15

Le rapport molaire [composé de formule (I)/peroxyde d'hydrogène] est généralement de 25/1 à 2/1 et préférentiellement de 20/1 à 3/1.

20

La quantité de zéolithe Ti-bêta définie précédemment, que l'on peut mettre en oeuvre dans le présent procédé peut varier dans de très larges limites.

25

Lorsque l'on réalise le procédé en discontinu, le catalyseur peut représenter en poids par rapport au poids du composé de formule (I) engagé de 0,1 % à 20 %. De préférence, ce rapport pondéral sera compris entre 0,5 % et 10 %. Cependant si l'on réalise le procédé en continu, par exemple en faisant réagir un mélange de composé (I) et de solution de peroxyde d'hydrogène sur un lit fixe de catalyseur, ces rapports catalyseur/composé (I) n'ont plus de sens et, à un instant donné, on pourra avoir un excès pondéral de catalyseur par rapport au composé (I).

30

Il est également possible d'effectuer la réaction d'hydroxylation du composé (I) dans un solvant du composé (I), qui soit de préférence miscible ou partiellement miscible à l'eau.

35

A titre d'exemples non limitatifs de tels solvants, on peut citer l'eau ; les alcools comme le méthanol, le tertibutanol, l'isopropanol ou l'éthanol ; les cétones comme l'acétone ou la méthylisobutylcétone ; les nitriles comme l'acétonitrile ; les acides carboxyliques comme l'acide acétique ; les esters



comme l'acétate de propyle ; les éthers comme le méthyltertiobutyléther ; des solvants aprotiques polaires comme le dioxyde de tétrahydrothiophène (sulfolane), le carbonate d'éthylène glycol, le carbonate de propylène glycol, la N-méthylpyrrolidone.

- 5        La température à laquelle est conduite la réaction est généralement comprise entre 45° et 160°C sous pression atmosphérique.

On peut également opérer à plus haute température et sous pression supérieure à la pression atmosphérique.

- 10       Les phénols et éthers de phénols qui sont utilisés de préférence dans le procédé de l'invention sont les composés de formule (I) dans laquelle R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, un groupement méthyle ou un groupement éthyle, et R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène, un groupement méthyle, éthyl ou tertibutyle, un groupement méthoxy ou éthoxy.

- 15       A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer le phénol, l'anisole, l'orthocrésol, le métacrésol, le paracrésol, le 4-tertiobutylphénol, le 2-méthoxyphénol, le 4-méthoxyphénol.

Le procédé selon l'invention s'applique particulièrement bien au phénol, pour la préparation d'hydroquinone et de pyrocatechine.

20

Le procédé selon la présente invention va faire ci-après l'objet d'une description plus détaillée à l'aide des exemples suivants, donnés à titre illustratif, sans caractère limitatif.

25    Exemple 1

Le présent exemple illustre la préparation d'un cogel TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> utilisé pour cristalliser la zéolithe Ti-bêta.

On prépare une solution acide en mélangeant 10 g d'eau desionisée et 10 g d'une solution d'acide chlorhydrique 0,1N.

- 30       Ensuite, on hydrolyse 24,90 g de tétraéthylorthosilicate (TEOS) dans ladit solution à température ambiante et sous agitation dans un récipient fermé.

Puis, on ajoute, sous agitation, une solution constituée par le mélange de 55 g d'isopropanol et de 1,36 g de tétrabutyltitanate (TBT) à la solution précédente.

- 35       On obtient une solution transparente limpide.

Ensuite, on ajoute, sous agitation, 1,88 g d'une solution aqueuse à 40 % d'hydroxyde de tétrapropylammonium. Le pH passe d'environ 2 à environ 6.

Cela provoque la précipitation soudaine d'un gel que l'on continue d'agiter pendant environ 2,5 heures dans un récipient fermé.

Ensuite, on transfère le récipient dans une étuve classique et l'on sèche à 100 °C pendant 20 heures.

5 On obtient un solide sous la forme d'une poudre fine blanche.

Examiné à l'aide des techniques classiques de diffraction des rayons X, le solide obtenu se révèle amorphe.

### Exemple 2

10 Le présent exemple illustre la préparation de la zéolithe Ti-bêta.

On dissout 0,20 g d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  dans 3,86 g d'une solution aqueuse à 40 % d'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH).

On imprègne 1,80 g du cogel obtenu dans l'exemple 1 avec 3,86 g de la présente solution.

15 On transfère le mélange dans un autoclave en acier inoxydable revêtu d'polytétrafluoroéthane que l'on place dans une étuve classique à 135°C et l'on agite doucement (60 t/mn) pendant la cristallisation.

Après 93 heures on refroidit l'autoclave avec de l'eau du robinet, on en lave le contenu à l'eau et l'on centrifuge plusieurs fois jusqu'à ce que le liquide ait un  
20 pH inférieur à 10.

Ensuite, on sèche le solide à 100°C.

A ce stade, le rendement calculé est de 23,8 % (exprimé en g de zéolithe pour 100 g de mélange initial).

Après calcination à 540°C pendant 3 heures, le solide blanc obtenu  
25 présente un diagramme de diffraction des rayons X, caractéristique d'un zéolithe bêta hautement cristalline.

Son spectre IR présente une bande à environ  $960\text{ cm}^{-1}$  qui est caractéristique des zéolithes qui possèdent du titane dans le réseau.

La granulométrie des cristaux est d'environ  $0,07\text{ }\mu\text{m}$  avec une distribution  
30 granulométrique des cristaux très étroite.

Il contient environ 2,2 % en poids de  $\text{TiO}_2$  et présente un rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 86.

### Exemple 3

35 Le présent exemple illustre la préparation d'une zéolithe Ti-bêta ayant un rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  très élevé.

Le procédé est le même que celui décrit dans l'exemple 2, mais on utilise une solution d'imprégnation ayant une teneur plus faible en aluminium.

On imprègne 12 g de gel obtenu dans l'exemple 1 avec une solution obtenue par dissolution de 0,148 g d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  dans 24,77 g de TEAOH (solution aqueuse à 40 %).

Les conditions de cristallisation sont les mêmes que celles indiquées dans l'exemple 2.

Le rendement calculé en zéolithe (même définition que dans l'exemple 2) après 182 heures à 135°C est de 26 % en poids.

Le diagramme de diffraction des rayons X et le spectre IR du produit calciné montrent que l'on est en présence d'une zéolithe bêta hautement cristalline comportant du titane dans le réseau.

Il contient environ 3,5 % en poids de  $\text{TiO}_2$  et présente un rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  supérieur à 600.

#### Exemples 4 et 5 :

Dans cette série d'exemples, on réalise l'hydroxylation du phénol, par le peroxyde d'hydrogène, en présence d'une zéolithe Ti-Bêta, à titre de catalyseur.

On suit le protocole opératoire suivant :

Dans un ballon tricol en Pyrex® de 50 ml (muni d'un agitateur central, d'une ampoule de coulée et d'un réfrigérant), on introduit le phénol, l'acétone, l'eau et le catalyseur.

On porte le mélange à 80°C.

On ajoute - par l'ampoule de coulée - le peroxyde d'hydrogène en 2 mn environ.

Tout en agitant (1200 t/mn), on maintient le mélange à 80°C pendant 3 heures.

Après refroidissement, la masse réactionnelle est pesée.

Les diphénols formés (HQ et PC) sont dosés par chromatographie liquide haute performance tandis que le peroxyde d'hydrogène résiduel est dosé par iodométrie classique.

L'ensemble des résultats est contenu dans le tableau suivant :

Tableau (I)

| Réf. ex. | Catalyseurs | Phénol<br>(g) | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>(mmol) | H <sub>2</sub> O<br>(g) | Acétone<br>(g) | TT<br>(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )<br>(%) | RT<br>(HQ)<br>(%) | RT<br>(PC)<br>(%) | ΣRT<br>(%) | PC/HQ |
|----------|-------------|---------------|---|-------------------------|----------------|---|-------------------|-------------------|------------|-------|
| 4        | exemple 2   | 9,4           | 4,9                                     | 0,234                   | 7,55           | 94  | 17,5              | 23                | 40,5       | 1,3   |
| 5        | exemple 3   | 9,4           | 5,52                                    | 0,234                   | 7,55           | 88  | 23,5              | 29                | 52,5       | 1,23  |

**REVENDEICATIONS**

- 1 - Procédé de préparation d'une zéolith Ti-bêta caractérisé par le fait qu'il consiste :
- 5       - à imprégner un cogel comprenant au moins un titanosilicate amorphe ( $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ) avec une solution comprenant au moins un agent structurant et un agent mobilisateur : une source d'élément trivalent étant apportée soit dans le cogel, soit dans la solution d'imprégnation,
- 10       - à soumettre le mélange réactionnel à un chauffage jusqu'à la température de cristallisation de la zéolithe,
- puis à récupérer et à calciner la zéolithe obtenue.
- 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que la source de titane est choisie parmi les sels de titane, tels que, les halogénures de titane, et
- 15       les dérivés organiques du titane, tels que, les alkyltitanates, de préférence le tétraéthyltitanate ou le tétrabutyltitanate.
- 3- Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé par le fait que la source de silicium est choisie parmi les alkylsilicates et est de préférence, le
- 20       tétraéthylsilicate.
- 4 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'élément trivalent est un ou plusieurs des éléments choisis dans le groupe constitué par Al, B, Ga et Fe.
- 25       5 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'on effectue la préparation du cogel par hydrolyse d'une source de silicium, d'une source de titane, éventuellement d'une source d'un élément trivalent, en milieu acide, puis l'on précipite le cogel par ajout d'une base, on sépare le précipité obtenu et on le sèche.
- 30       6 - Procédé selon la revendication 5 caractérisé par le fait que la source d'élément trivalent X est un sel d'aluminium, tel que  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  ou  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .
- 35       7 - Procédé selon la revendication 5 caractérisé par le fait que l'hydrolyse est effectué en milieu acide, de préférence, chlorhydrique.

- 8 - Procédé selon la revendication 5 caractérisé par le fait que la précipitation à partir de la solution limpide est provoquée par l'addition d'une base organique, de préférence, un hydroxyde d'ammonium quaternaire.
- 5 9 - Procédé selon la revendication 5 caractérisé par le fait que le cogel précipité est séparé puis séché à une température choisie entre 50 et 120°C, sous pression atmosphérique ou sous pression réduite choisie entre 1 mm de mercure (133 Pa) et la pression atmosphérique.
- 10 10 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'agent structurant est un hydroxyde d'ammonium quaternaire, de préférence, un hydroxyde de tétraalkylammonium, de trialkylbenzylammonium ou de dialkyldibenzylammonium et de préférence, le tétraéthylammonium, ou bien une amine telle que le diaza-1,4-bicyclo[2.2.2.]octane, le dibenzyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2.]octane.
- 15 11 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'agent mobilisateur est des ions OH<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> ou une amine apportés de préférence, par l'agent structurant.
- 20 12 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé par le fait que le milieu réactionnel est chauffé à une température comprise entre 100 et 180°C, de préférence, entre 120 et 170°C et, plus préférentiellement, entre 125 et 150°C ce qui provoque la cristallisation de la zéolithe.
- 25 13 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé par le fait que la zéolithe cristallisée est séparée puis séchée à une température choisie entre 50 et 120°C, sous pression atmosphérique ou sous pression réduite choisie entre 1 mm de mercure (133 Pa) et la pression atmosphérique.
- 30 14 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 13 caractérisé par le fait que la zéolithe est calcinée à l'air, à une température comprise entre 300 et 500°C, de préférence, entre 400 et 500°C.
- 35 15 - Zéolithe Ti-bêta caractérisée à l'état calciné et anhydre par la composition chimique suivante :
- $\text{HXO}_2, \text{bTiO}_2, \text{aSiO}_2$
- dans laquelle :

- a possède une valeur supérieure à 10 et inférieure à 1 000,
- b/a possède une valeur supérieure à zéro et inférieure ou égale à 0,05,
- X est un élément ayant un état d'oxydation de +3 (Al<sup>+3</sup>, Fe<sup>+3</sup>, Ga<sup>+3</sup>, B<sup>+3</sup>...),
- et H peut être remplacé au moins partiellement par d'autres cations.

5

16 - Zéolithe Ti-bêta selon la revendication 15 caractérisée par le fait que le spectre infrarouge du produit calciné présente une bande à 950-970 cm<sup>-1</sup>.

10

17 - Zéolithe Ti-bêta selon l'une des revendications 15 et 16 caractérisée par le fait que le rapport Si/Al est supérieur à 100, de préférence, compris entre 200 et 600.

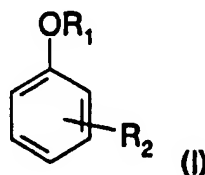
15

18 - Utilisation d'une zéolithe Ti-bêta décrite dans l'une des revendications 15 à 17 comme un catalyseur d'oxydation sélective de composés organiques mettant en oeuvre un peroxyde d'hydrogène ou des peroxydes ou hydroperoxydes organiques comme agents d'oxydation.

20

19 - Utilisation d'une zéolithe Ti-bêta décrite dans l'une des revendications 15 à 17 dans un procédé d'hydroxylation de phénols et d'éthers de phénols, par le peroxyde d'hydrogène, en présence d'une quantité efficace de ladite zéolithe.

20 - Utilisation selon la revendication 19 caractérisée par le fait que le phénol ou l'éther de phénol répond à la formule générale (I) :



25

dans ladite formule (I) :

- R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, un groupement méthyle, un groupement éthyle ou un groupement phényle,
- R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant 1 à 4 atomes, un radical alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical phényle ou cyclohexyle.

30

21 - Utilisation selon la revendication 20 caractérisée par le fait que le phénol ou l'éther de phénol répond à la formule (I) dans laquelle R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, un groupement méthyle ou un groupement éthyle, et R<sub>2</sub> représente

35

un atome d'hydrogène, un groupement méthyle, éthyle ou tertibutyle, un groupement méthoxy ou éthoxy.

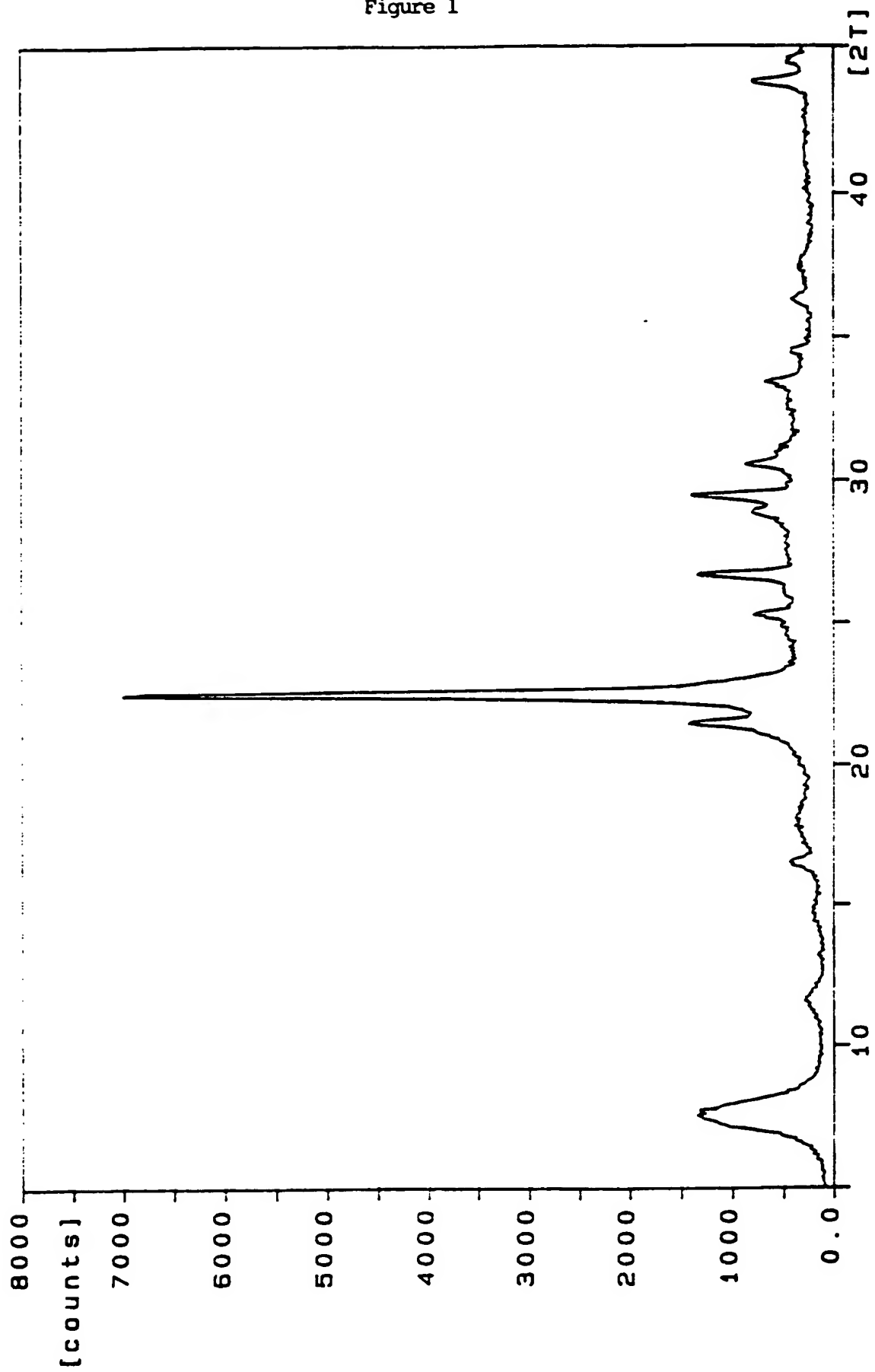
22 - Utilisation selon l'une des revendications 20 et 21 caractérisée par le fait  
5 que le phénol ou l'éther de phénol est choisi parmi le phénol, l'anisole, l'orthocrésol, le métacrésol, le paracrésol, le 4-tertiobutylphénol, le 2-méthoxyphénol, le 4-méthoxyphénol.

23 - Utilisation selon l'une des revendications 20 à 22 caractérisée par le fait  
10 que le catalyseur représente en poids par rapport au poids du composé de formule (I) engagé de 0,1 % à 20 %, de préférence, de 0,5 % à 10 %.



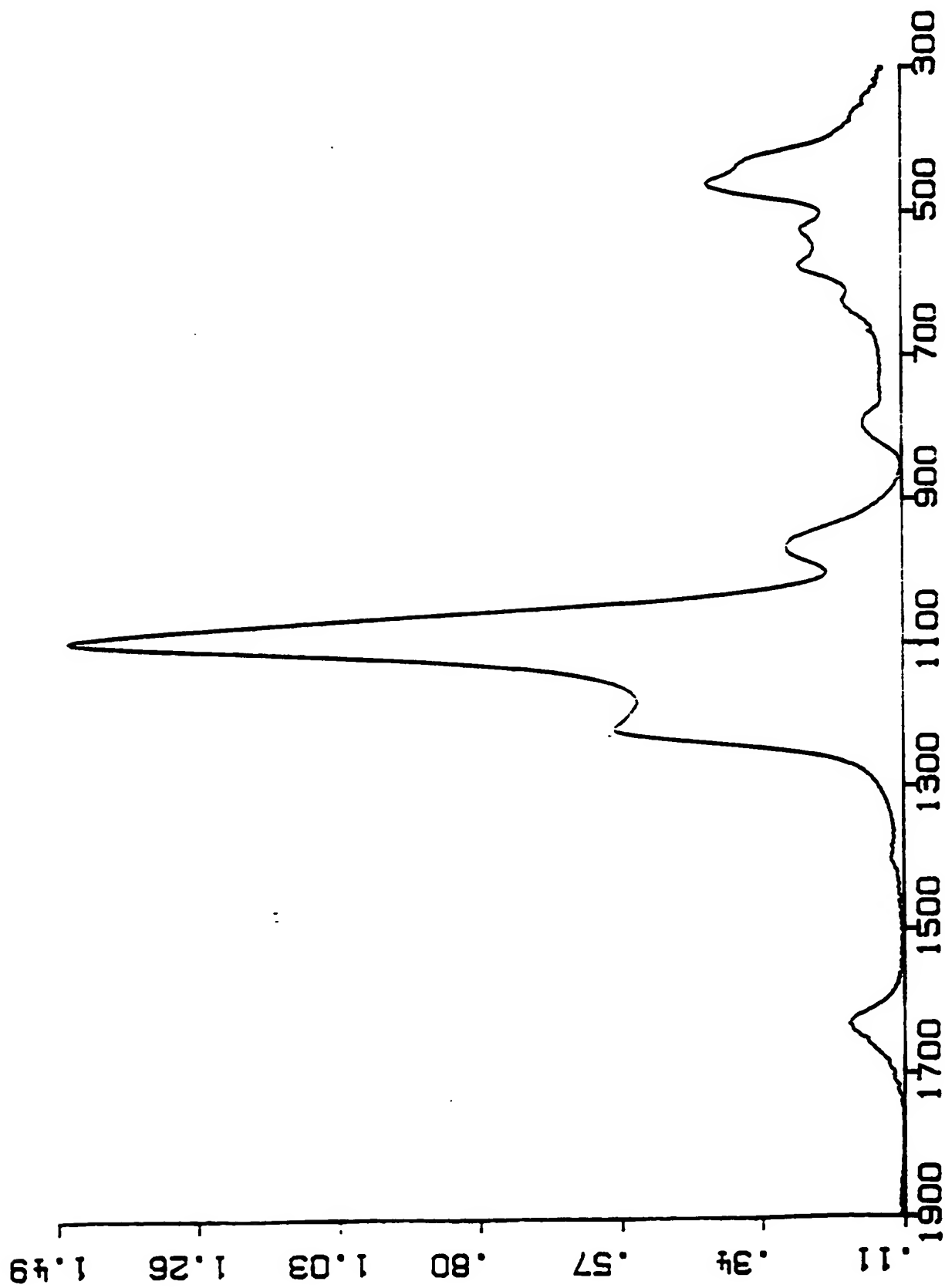
1/II

Figure 1



2/II

Figure 2



INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 511652  
FR 9501824

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS  |   | Revendications<br>concernées<br>de la demande<br>examinée |
|--|---|---|
| Catégorie  | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes  |   |
| A  | JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL<br>COMMUNICATIONS,<br>no. 8, 15 Avril 1992 LETCHWORTH GB,<br>pages 589-590,<br>M. A. CAMBLOR ET AL.<br>* le document en entier *<br>--- | 1, 15, 16,<br>18  |
| A  | ZEOLITES,<br>vol. 13, no. 2, 2 Février 1993 STONEHAM, MA<br>US,<br>pages 82-87,<br>M.A. CAMBLOR ET AL.<br>* le document en entier *<br>---  | 1, 15, 16,<br>18  |
| D,A  | DATABASE WPI<br>Week 9327<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>AN 93-215789<br>& ES-A-2 037 596 (UNIV POLITECNICA<br>VALENCIA) , 16 Juin 1993<br>* abrégé *<br>---        | 1, 18, 19   |
| D,A  | WO-A-95 03249 (EXXON CHEMICAL PATENTS<br>INC.)<br>-----   |   |
|  |   | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHES (Int.CL.6)              |
|  |   | C01B  |
| Date d'achèvement de la recherche  |   | Examineur   |
| 30 Octobre 1995  |   | Brebion, J  |
| <p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul<br/>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un<br/>autre document de la même catégorie<br/>A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication<br/>ou arrière-plan technologique général<br/>: divulgation non-écrite<br/>P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention<br/>E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure<br/>à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date<br/>de dépôt ou qu'à une date postérieure.<br/>D : cité dans la demande<br/>L : cité pour d'autres raisons<br/>-----<br/>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p> |   |   |